

# Szén- és szén-fém nanokompozit vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai

Doktori értekezés tézisei

Szerencsi Marianna

Témavezető: Dr. Radnóczy György



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar  
Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György

Szintetikus Kémia, Anyagtudomány, Biomolekuláris Kémia Doktori program

Programvezető: Dr. Perczel András

MTA TTK

Műszaki Fizikai és Anyagtudomány Intézet

Budapest, 2014

## Bevezetés, célkitűzés

A szénszerkezetek tudományos és ipari vonatkozású kutatása rendkívül szerteágazó terület. Ennek egyértelmű oka abban rejlik, hogy a különböző rendezettségű szenek, hidrogénezett szenek és adalékolt szenek, szén alapú vagy széntartalmú kompozitok a tulajdonságok sokféleségét képesek felvonultatni, illetve abban, hogy alapanyagként a szén viszonylag olcsó, könnyen és nagy mennyiségben hozzáférhető. A szén által meghatározott tulajdonságok adalékanyagok hozzáadásával tovább módosíthatók, egyes tulajdonságok kiemelhetők, felerősíthetők. Helytállásukat (sokszor extrém körülmények között) mi sem bizonyítja jobban, hogy számos technikai probléma megoldására már használják őket, miközben a velük kapcsolatos kutatások, fejlesztések is folytatódnak.

A szén tiszta, elemi állapotában is megnyilvánuló változatossága azzal a következménnyel jár, hogy a szénből különböző fizikai illetve kémiai eljárások segítségével előállított vékonyrétegek is változatos szerkezettel, megjelenéssel és tulajdonságokkal bírnak. Az előállításukra szolgáló technikák, így az alkalmazott eljárások végtermékei is igen sokfélék lehetnek. A várt új tulajdonságok általában a kedvező mechanikai tulajdonságok, (nagy keménység, szilárdság, rugalmasság), a kémiai inertség, kedvező tribológiai viselkedés, biokompatibilitás, de egyéb tulajdonságok is lehetnek.

A különböző előállítási módszerekkel nyert különböző szénszerkezetek szerkezetvizsgálatának fontos eszköze az elektronmikroszkópia. Ezeknek a vizsgálatoknak egy igen érdekes jelensége a nagyenergiájú elektronnyaláb hatására a szerkezetben bekövetkező változások megjelenése. A jelenségre számos példát találhatunk az irodalomban. Megvizsgáltam az elektromos ívből párologtatott szén vékonyrétegeknek az elektronmikroszkópban, nagyenergiájú elektronok hatására végbemenő változásainak jellegét. Célként tűztem ki a tapasztalt jelenségeket magyarázó mechanizmus leírását.

A szénalapú vékonyrétegek egy külön csoportja a szén-fém ötvözeteké. Különbőség mutatkozik a szerkezetben és a tulajdonságokban a szerint is, hogy az adott fématomnak milyen az „affinitása” a szénatomokhoz. Eszerint megkülönböztetünk karbidképző (szénnel kémiai kötést létesítő) fémeket (pl. Ti, Ni, W, Fe), illetve a szénnel karbidot nem képző fémeket (pl. Ag, Cu). A tapasztalatok szerint az erősödő kémiai affinitással általában kedvezőbb mechanikai tulajdonságok járnak együtt. Doktori munkám során elsősorban a különböző összetételű, mikrohullámú plazmával segített CVD-vel kombinált porlasztás (PE CVD-vel segített PVD) útján előállított szén-ezüst nanokompozit rendszereket vizsgáltam. Elsődleges célom a szerkezet vizsgálata volt, ennek megvalósítására transzmissziós

elektronmikroszkópia szolgált (TEM, HREM). Nemzetközi együttműködés keretében impulzus üzemű reaktív magnetronos porlasztás útján előállított C-W rendszer szerkezetét és egyes tulajdonságok – keménység, tribológiai viselkedés – kapcsolatát vizsgáltuk.

### **Alkalmazott módszerek**

A szerkezet vizsgálatára transzmissziós elektronmikroszkópia szolgált. A C-Ag minták összetételét elektronsugaras röntgen mikroanalízis segítségével vizsgáltuk. A C-Ag és C-W keménység és rugalmassági modulus meghatározására indentációs vizsgálatok szolgáltak. A súrlódási jelenségek vizsgálatára és a súrlódási együttható meghatározására tribometriai méréseket végeztünk.

### **Szén rétegek előállítása és átalakulása az elektronmikroszkópban**

Munkám során különböző háttérnyomások mellett ( $1 \cdot 10^{-3}$ – $3$  mbar) szénszerkezeteket állítottam elő grafit elektródok segítségével, elektromos ívből való párologtatás útján. Az előállítására szolgáló körülmények a nyomásnak megfelelően alapvetően háromféle megjelenési formát eredményeztek, illetve mellettük véletlenszerűen kevert struktúrák is képződtek. A szerkezetek változtak a homogén vékonyrétegektől ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mbar nyomáson) kezdődően az inhomogén rétegeken át ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  mbar nyomáson) a különálló amorf részecskékből álló morfológiákig (0,5–3 mbar nyomáson). Feltérképeztem ezeknek a jellegzetes szerkezeteknek a mikroszkópos és elektrondiffrakciós jellemzőit az egyes szerkezetek sajátosságait megfelelően reprezentáló felvételek alapján. A vizsgálatokat egy Philips CM20 transzmissziós elektronmikroszkópban (gyorsítófeszültség 200 kV), illetve a nagyfelbontású vizsgálatokat egy JEOL 3010 típusú elektronmikroszkópban (gyorsítófeszültség 300 kV) végeztem.

Az amorf szemcsék vizsgálatakor figyeltem meg sokfalú nanohagymák képződését, mely a szerkezetnek az elektronnyaláb hatása alatt bekövetkező rendeződését, majd ezt követő növekedését foglalta magába. A 300 keV-os elektronnyaláb hatására a néhány nm-es mérettartományba eső amorf szemcsék átalakulásával többfalú (5–10 rétegből álló) nanohagymák alakultak ki. A rendeződési folyamatok néhány tíz másodperc alatt váltak érzékelhetővé, de jelentős növekedéshez tíz perces–néhányszor tíz perces időtartamra volt szükség. További vizsgálatok alkalmával a rendeződés következtében megjelenő nanohagymaszerű szerkezeteken az elektronsugár-indukálta ellentétes irányú folyamatot is tapasztaltam. Céloom a jelenségeket kísérő elemi folyamatok leírása, illetve a rendeződést, a növekedést és fogyást jellemző modell megalkotása volt.

A növekedés megfigyelésekor a mikroszkópban az elektronsugár hatására a néhányszor tíz perc besugárzás után a szemcsék alakja és mérete egyaránt változott. Az elsőként tapasztalt változás az alakban következett be, mely a „sarkokon” indult meg, és azok „lekerekedésével” járt. Ezt a kiindulási állapotot két fő lépés követte, a rendeződés illetve a növekedés. A néhány perces besugárzást követően a szemcsék felületén illetve azok belsejében 1 nm nagyságú grafén-töredékek jelentek meg. Ezeknek a töredékeknek az elrendeződése kezdetben inkább véletlenszerű volt, csak a közel tíz perces besugárzást követően tapasztaltunk részleges rendeződést. Ez a rendeződés a grafénszerű töredékek elrendeződésében nyilvánult meg, leginkább a felszín közelében, és egy gömbszerű, hagymaszerű struktúra kialakulásához vezetett. A rendeződés mellett már ekkor megfigyelhető bizonyos mértékű növekedés is. A növekedés megindulásával a két folyamat, azaz a növekedés és a rendeződés egyidejűleg zajlottak.

Egy új felszíni grafénréteg kiépülése egy kétdimenziós konkáv grafén szigetcské megjelenésével indul. A növekedési folyamatnak ezt a lépését a felszín durvulása jelzi. A szigetcskék növekedésével konkáv fragmentek alakulnak ki, melyek összeállásával épül ki az újabb felszíni réteg. Az így kiépült réteg nem szükségképpen tökéletes, hanem egyaránt tartalmazhat nem tökéletesen záródó, visszahajló vagy szabadon álló részleteket is. Ez a lépés a felszín kisimulásával jár. Úgy tapasztaltuk, hogy a hullámos-sima felületek váltakozása a növekedés alapvető mechanizmusához kötődik. Ez a mechanizmus erősen emlékeztet a kristályoknál megismert Frank-van der Merwe növekedési mechanizmusra, mely olyan növekedés leírására szolgál, amely kétdimenziós szigetek képződésével indul, majd azok összenövésén, és egy új réteggé záródásán keresztül vezet el több lépésben egy kristály felépüléséhez.

Bizonyos esetekben a huzamosabb ideig fennálló elektronbesugárzás nem növekedést, hanem a részecskék fogyatkozását eredményezte. A szemcsék megszűnése apró üregek képződésével indult el az amorf fázisban, mely üregek jellemző mérete 1 nm körüli volt, és sok tekintetben egy fullerénszerű szerkezeti részlet morfológiájára emlékeztetett. Ezeknek az üregeknek a felnyílása a részecskék felszíne felé bemélyedések képződését idézte elő a nagyobb, kb. 20 nm átmérőjű szemcséken. Az üregképződéssel párhuzamosan zajló folyamat a külső grafénrétegek leválása a hagymaszerűvé rendeződött részecskékről. Ez a két egyidejűleg zajló jelenség eredményezi a szemcsék fogyatkozását. A külső grafénrétegek a fogyás folyamán fokozatosan távolodnak az alattuk elhelyezkedő rétegektől, távolságuk jelentősen megnövekszik a belső rétegtávolsághoz képest (0,34 nm-ről 0,55 nm-re), miközben a szemcsék felszíne gyakran hullámossá válik. Ezt a lépést követi a külső héjak töredezése,

mely szabadon álló, olykor visszahajló grafénszerű részek képződéséhez, és a fogyatkozó szemcse felszínének durvulásához vezet. A feltöredezett külső rétegek illetve azok darabjai aztán eltávolodnak, majd megszűnnek. Kis méretű nanoszemcsék képesek voltak teljesen megszűnni ezen a módon.

### C-Ag rétegek

C-Ag előállítására mikrohullámú plazmakisüléssel segített magnetronos porlasztást használtam (CVD-vel kombinált MW/PECVD). Az ezüst atomok forrásaként nagy tisztaságú (99,999%) ezüst (target) szolgált, a szénmátrix szén atomjai metánból (metán-argon elegyből) származtak. A minták szerkezetére gyakorolt hatások vizsgálatára kétféle kísérletsorozatot hajtottam végre, melyben a porlasztógáz (metán-argon elegy) összetételének, illetve a targetre adott feszültségnek a hatását vizsgáltam. A mintasorozatok egyikében a forrásra adott feszültséget változtattam a porlasztógáz állandó összetétele mellett (50% metán – 50 % argon), a másik esetben a targetre adott feszültség állandó értéke ( $U_T = -165$  V) mellett a porlasztógáz összetételét változtattam a teljes összetétel-tartományban, azonos össznyomás mellett.

A minták szerkezetét a transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció módszerével vizsgáltam. Az alkalmazott növesztési körülmények között kialakult rétegek szerkezetéről elmondható, hogy a rétegek csaknem a teljes összetétel-tartományban nanokompozit szerkezetűek, a szén mátrixban néhány nm átmérőjű ezüst szemcsék helyezkednek el. A szemcsék eloszlása homogén, méretük a növekvő fémtartalommal növekszik. A néhány százalék ezüstöt tartalmazó minta szerkezete amorf, a C és Ag komponensek nagyobb mértékű szétválása az amorf C mátrixban nem ment végbe. Jól megfigyelhető, különálló szemcséket látunk, amikor a fémtartalom eléri a megközelítőleg 60 tömeg%-ot, ekkor a szemcsék mérete eléri a ~2–4 nm-es átmérőt. A szemcsék mérete a fémtartalom növekedésével nő, a 90 tömeg% fémet tartalmazó mintában a szemcseméret eléri 15 nm nagyságrendet. A fémszemcsék egymástól a mátrix anyaga által elszigetelten helyezkednek el, amíg a fémtartalom el nem éri a 70 tömeg%-ot. Ezt a perkolációs határértéket elérve a fémszemcsék hálózatot formálva szóródnak el a mátrix anyagában.

A C/Ag rétegek mechanikai tulajdonságainak jellemzésére nanoindentációs, súrlódási és kopási méréseket és scratch tesztet végeztem. Vizsgálataim számára a 60, 80 és 90 tömeg% ezüstöt tartalmazó C/Ag mintákat választottam, mivel ebben az összetétel-tartományban alakult ki a perkoláció. A perkoláció jelenségének felléptével tulajdonképpen eddig a határértékig szénmátrixban elhelyezkedő fémszemcsékről beszélhetünk, efelett az összetétel

felett azonban helyesebb ezüst mátrixról és abban elhelyezkedő szénről beszélnünk. A perkolációnak e szerint a kiindulási feltételezés szerint meg kell mutatkozni nem csak a szerkezetben, hanem a rétegek egyéb sajátságaiban, így az általunk vizsgált mechanikai tulajdonságaiban is. A mechanikai tulajdonságok közül a  $H$  és  $E$  értékei a perkolációs érték közelében csökkennek a másik két összetételhez képest. A súrlódási együttható értéke ilyen függést nem mutat. A 60–90 tömeg% ezüstöt tartalmazó összetétel-tartományban a szén-ezüst nanokompozit rétegek súrlódási együtthatója 0,15–0,2-nek adódott.

### **Volfrám-szén rendszer**

A szén-volfrám multiréteg szerkezetek előállítása magnetronos porlasztás és plazmával segített CVD kombinációjával történt. A szén-volfrám rendszer vizsgálatában elsődleges feladatunk a szerkezet meghatározása, valamint a szerkezet és tulajdonságok közötti kapcsolat feltárása volt. A szén-volfrám rétegek elektronmikroszkópos vizsgálata megerősítette azt a feltételezést, hogy a szerkezet és az azon belüli struktúra illetve a fémtartalom befolyásolja a mechanikai és tribológiai viselkedést. A rétegek fémbe szegény és fémbe gazdag alrétegek váltakozásaként épülnek fel. A rétegek amorf mátrixban elhelyezkedő, 1–2 nm átmérőjű  $WC_x$ -részecskékből állnak. A volfrám mennyiségének növekedtével a részecskék száma megnő, távolságuk lecsökken, a szemcsék átlagméretét megőrizve. A  $WC_x$ -részecske mikroszerkezete az amorftól a nanokristályokig változik. A multiréteg szerkezet a minták előállítására szolgáló technika következménye. Az alréteg-szerkezetnek alapvetően nincs hatása  $H$  és  $E$  értékeinek alakulására, mivel a kiválások mérete minden esetben kisebb, mint a rétegek vastagsága. Ez összhangba hozható a Hall-Petsch szabállyal is. Jóllehet a Hall-Petsch szabály keménység-növekedésre vonatkozó  $1/\sqrt{\text{periodicitás}}$  összefüggés szerinti hatását multiréteg-szerkezetekre is igazolták, a keménység kialakulását jelen rétegek esetén elsődlegesen a kiválások mérete/mátrix vastagsága szabja meg azok rétegtávolságnál kisebb mérete miatt.

## **Összefoglalás, tézisek**

### **Szén rétegek előállítása és átalakulása az elektronmikroszkópban**

Összefoglalva elmondható, hogy az elektronnyalábbal besugárzott amorf szemcséken a 300 keV-os elektronsugár hatására a nanoszemcsék rendeződését figyeltük meg, majd bizonyos esetekben ezt követően a részecskék növekedése, más esetekben fogyása következett be. Ezzel kapcsolatban az eredményeim a következőképpen foglalhatók össze:

**Tézispont1:** Az amorf szemcsék 300kV-os elektronnyalábbal való besugárzásának hatására bekövetkező növekedése a kristályokra érvényes Frank–van der Merwe növekedési mechanizmussal analóg módon zajlik, melynek értelmében a növekedés kétdimenziós szigetek képződésével indul, majd azok összenövésén, és egy új réteggé záródásán keresztül vezet el a lépések ismétlődésével a teljes szerkezet felépüléséhez. A növekedéshez a szükséges anyag az elektronsugár által besugárzott részekről a megfigyelt területre feltételezhetően felületi diffúzió révén juthatott el, de a mikroszkópban lévő szerves anyagok krakkolódása révén is keletkezhetett.

**Tézispont2:** Az elektronnyaláb hatására bekövetkező fogyásánál kétféle megszűnési módot figyeltem meg. Az első mechanizmus szerint a szemcsék megszűnése apró üregek képződésével indul el, melyet az üregek felnyílása követ. A másik mechanizmus a külső grafénrétegek rétegenkénti leválásán keresztüli fogyatkozásként értelmezhető. A külső grafénrétegek a fogyás folyamán fokozatosan távolodnak el az alattuk elhelyezkedő rétegektől, feltöredeznek, majd elfogynak vagy leválnak a felületről. A kétféle mechanizmus egymást kísérheti, és egymást kiegészítve vezethet el a nanohagymaszerű-részecskék megszűnéséhez.

**A témához és tézispontokhoz kapcsolódó publikáció:** [1], [EA1], [EA2], [P1].

### **C-Ag rétegek szerkezete és mechanikai tulajdonságai**

A szén-ezüst rétegek szerkezetére és tulajdonságaira vonatkozó eredményeim a következőképp foglalhatók össze:

**Tézispont3:** A szén-ezüst ötvözetrétegek szerkezete az amorf ötvözetből (~5 tömeg% ezüstöt tartalmazó szerkezet) az ezüst-szemcséket tartalmazó szénmátrixon át az ezüst-mátrixban szén-zárványokat tartalmazó kompozit szerkezetekig terjed. Az ezüst szemcsék perkolációja 70 tömeg% Ag tartalomnál dominánssá válik. Az 60-90 Ag tömeg% összetétel tartományban az Ag részecskék a döntően globuláris alakúak, méretük az ezüst-tartalom növekedésével a néhány nm-es mérettől ~15 nm-ig változik.

**Tézispont4:** A mechanikai tulajdonságok közül a  $H$  és  $E$  értékei a perkolációt mutató, 80 tömeg% ezüstöt tartalmazó mintában lecsökkennek a másik két (60 és 90 tömeg% Ag) összetételhez képest. A súrlódási együttható értéke lényeges változást nem mutat. A 60–90 tömeg% ezüstöt tartalmazó összetétel-tartományban a szén-ezüst nanokompozit rétegek súrlódási együtthatója 0,15–0,2-nek adódott.

**A témához és tézispontokhoz kapcsolódó publikáció:** [EA3], [EA4], [EA5], [EA6].

### **Szén-volfrám rendszer**

**Tézispont5:** A volfrám-tartalom növekedésekor tapasztalt keménység- és rugalmassági modulusz-növekedést a szerkezetben megjelenő karbid-kötések számához tartozónak tulajdoníthatjuk. Megállapítottam, hogy a W-C ötvözetrétegekben a szerkezet-kialakulás során a komponensek részleges szétválása révén egy  $CW_x$  ( $x \ll 1$ ) amorf mátrix és W-karbid nanorészecskékből álló nanokompozit szerkezet alakul ki. Ez a szerkezet határozza meg a réteg mechanikai tulajdonságait ( $E$ ,  $H$ , kopásállóság).

**Tézispont6:** Az előállítási technológia következtében kialakuló réteges szerkezet modulálja a fenti szerkezetet (összetételben és ennek megfelelően morfológiában is). A rétegszerkezetnek nincs hatása a  $H$  és  $E$  értékek alakulására, mert a rétegszerkezet periodicitásának mérete (5–50 nm) meghaladja a szemcsék méretskáláját (1–2 nm).

**A témához és tézispontokhoz kapcsolódó publikáció:** [2], [EA7], [P2].



## **Következtetések:**

Az amorf szemcsék 300kV-os elektronnyalábbal való besugárzásának hatására bekövetkező növekedése a kristályokra érvényes Frank–van der Merwe növekedési mechanizmussal analóg módon zajlik. Az elektronnyaláb hatására bekövetkező fogyásánál kétféle megszűnési módot figyeltünk meg, az üregeken keresztüli felnyílást illetve rétegenkénti leválást. Növekedés és fogyás egyaránt képes volt lejátszódni azonosnak választott körülmények között. Szisztematikusan változtatott kísérleti körülmények segítségével sem sikerült egyértelműen eldönteni, hogy a lejátszódó folyamat a növekedés vagy fogyatkozás lesz.

A PACVD-vel kombinált CVD útján előállított szén-ezüst ötvözetrétegek szerkezete az amorf ötvözetből (~5 tömeg% ezüstöt tartalmazó szerkezet) az ezüst-szemcséket tartalmazó szénmátrixon át az ezüst-mátrixban szén-zárványokat tartalmazó kompozit szerkezetekig terjed. A globuláris ezüst szemcsék perkolációja 70 tömeg% Ag tartalomnál dominánssá válik. A perkoláció elérésekor a rendszer sajátos mechanikai tulajdonságokat mutat.

Megállapítottam, hogy az impulzus üzemű magnetronos porlasztással előállított W-C ötvözetrétegekben a szerkezet-kialakulás során a komponensek részleges szétválása révén egy  $CW_x$  ( $x \ll 1$ ) amorf mátrix és W-karbid nanorészecskékből álló nanokompozit szerkezet alakul ki. Ez a szerkezet határozza meg a réteg mechanikai tulajdonságait ( $E$ ,  $H$ , kopásállóság), melyben a karbid-kötések száma meghatározó.

## **A tézisekhez kapcsolódó publikált tudományos folyóiratcikkek:**

- [1] M. Szerencsi, G. Radnóczy: *The mechanism of growth and decay of carbon nano-onions formed by ordering of amorphous particles*, Vacuum 84 (2010) 197–201
- [2] A. Czyzniewski, W. Gulbinski, G. Radnóczy, M. Szerencsi, M. Pancielejko: *Microstructure and mechanical properties of W-C:H coatings deposited by pulsed reactive magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 205 (2011) 4471–4479

## **A tézisekhez kapcsolódó szóbeli előadások és posztterek**

### **Szóbeli előadások**

- [EA1] Szerencsi M., Radnóczy Gy.  
Szén nanoszemcsék átalakulása az elektronsugár hatására  
Magyar Mikroszkópos Társaság (MMT) konferenciája, Balatonalmádi, 2007. május
- [EA2] M. Szerencsi, G. Radnóczy  
The transformation of amorphous carbon nanoparticles under electron beam  
Autumn School on Advanced Materials, Berlin, 2007. október
- [EA3] Szerencsi M., Balázsi K., Grasin R., S. Kukielka, A. Sylvestre, Radnóczy Gy.  
Szén-fém (Ag, Ti) nanokompozit vékonyrétegek szerkezete és mechanikai tulajdonságai  
Magyar Mikroszkópos Társaság (MMT) konferenciája, Balatonalmádi, 2008. május
- [EA4] M. Szerencsi, K. Balázsi, A. Sylvestre, Y. Pauleau, W. Gulbinski, G. Radnóczy  
Structure of carbon-metal nanocomposite thin films  
E-MRS Conference, Strasbourg, 2008. május
- [EA5] Szerencsi M., S. Kukielka, A. Sylvestre, Radnóczy Gy. Z., Radnóczy Gy.  
Szén-fém nanokompozitok szerkezete és mechanikai tulajdonságai  
Magyar Mikroszkópos Társaság (MMT) konferenciája, Siófok, 2009. május
- [EA6] M. Szerencsi, A. Sylvestre, G. Radnóczy, W. Gulbinski, S. Kukielka, Y. Pauleau  
Morphology, mechanical and tribological properties of metal-amorphous carbon films  
E-MRS Conference, Strasbourg, 2009. máj
- [EA7] M. Szerencsi, A. Czyzniewsky, W. Gulbinski, G. Radnóczy, M. Pancielejko  
HREM characterization of the nanostructure of W-C:H coatings,  
Magyar Mikroszkópos Társaság (MMT) konferenciája, Siófok, 2010. május

### **Poszterek**

- [P1] M. Szerencsi, G. Radnóczy  
The transformation of amorphous carbon nanoparticles under electron beam  
JVC 12 – EVC 10 – AMDVG 7 Conference, Balatonalmádi, 2008. szeptember
- [P2] M. Szerencsi, A. Czyzniewsky, W. Gulbinski, G. Radnóczy, M. Pancielejko  
Characterization of the nanostructure of W/a-C:H coatings by high resolution electron microscopy, JVC 13 Conference, Strbske Pleso, 2010. június